WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) **WO 98/03243**

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B01D 19/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Januar 1998 (29.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03683

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. Juli 1997 (11.07.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 29 038.4

19. Juli 1996 (19.07.96)

DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf

WOLLENWEBER, Horst-Werner; Nördlinger (72) Erfinder: Strasse 9, D-40597 Düsseldorf (DE). HEIDBREDER, Andreas; Urdenbacher Dorfstrasse 9, D-40593 Düsseldorf (DE). SAUF, Silvia; Friedhofstrasse 7, D-40878 Ratingen (DE). SLADEK, Pavel; Andreasstrasse 55, D-52353 Düren (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen

(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, NO, PL, SI, SK, TR, UA,

GR. IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB,

eintreffen.

(54) Title: USE AS ANTIFOAMING AGENTS OF ETHYLENE OXIDE - PROPYLENE OXIDE ADDITION COMPOUNDS OF GLYCEROL OR POLYGLYCEROL REACTED WITH ALPHA-OLEFIN EPOXIDES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MIT ALPHA-OLEFINEPOXIDEN UMGESETZTEN ETHYLENOXID/PROPYLENOXID-ANLAGERUNGSVERBINDUNGEN DES GLYCERINS ODER POLYGLYCERINS ALS ENTSCHÄUMER

(57) Abstract

The invention concerns the use of glycerol or polyglycerol addition compounds of general formula (I)[R]x-(EO)n-(PO)n-(AO)p-H, in which [R]x stands for a glycerol or polyglycerol group and EO designates an ethylene oxide unit, PO designates a propylene oxide unit and AO designates a group of formula (II), in which R' designates a linear alkyl group with between 2 and 18 carbon -CH2-CH-O-(II)

atoms, x is a number between 1 and 6, n is a number between 5 and 60, m is a number between 30 and 300, and p is a number between 1 and 10. The compound of formula (1) is prepared by adding n mol EO and m Mol PO per mol of glycerol or polyglycerol in a first step. In a second step, p mol of a linear alpha-olefin epoxide with between 4 and 20 carbon atoms per mol of alkoxylated glycerol or polyglycerol is added. The substances are used as antifoaming agents in aqueous systems, for example in the food, paper, paint and dye-making industries.

(57) Zusammenfassung

Beansprucht wird die Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I) [R]_a-(EO)_n-(PO)_m-(AO)_p-H, in der [R]_k für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formet (II) bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 une 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindung der Formel (I) hergestellt wird, indem in einer ersten Stufe n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wäßrigen Systemen, beispielsweise in der Nahrungsmittel-, Papier- sowie der Lack- und Farbstoffindustrie.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ł	•						· .
١		ES	Spanien	LS	Lesotho	SI ·	Slowenien
AL	Albanien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AM	Armenien	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AT	Osterreich		Gahun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU	Australien	GA		MC	Monaco	TD	Tschad
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MD	Republik Moldau	TG :	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BB	Barbados	GH	Ghana	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MIN	Republik Mazedonien	TR	Türkci
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	241	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML		UA	Ukraine
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	israel	MR	Mauretanien	US	Vereinigte Steaten von
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	Ų3	Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	—
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusecland	zw	Zimbabwe
	Kamerun		Korea	PL	Polen		• .
CM	China	KR	Republik Korca	PT	Portugal		
CN		KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Pöderation		•
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland		Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Fincia	50			

WO 98/03243 PCT/EP97/0368

"Verwendung von mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Ethylenoxid/Propylenoxid-Anlagerungsverbindungen des Glycerins oder Polyglycerins als Entschäumer"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von mit alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Ethylenoxid/Propylenoxid-Anlagerungsverbindungen des Glycerins oder Polyglycerins als Entschäumer in wässerigen Systemen.

Für eine Vielzahl technischer Prozesse stellt die mit Anwesenheit bzw. mit dem Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen verbundene Schaumentwicklung ein ernsthaftes Problem dar.

Beispielsweise kann es bei der Papierfabrikation durch den Luftgehalt des Wasserkreislaufs zu Schaumbildung kommen, die die Qualität des fertigen Papiers durch Schmutzflecken beeinträchtigt. Bei der Homogenisierung von wasserbasierten Lack- oder Farbbestandteilen kann es durch Schaumbildung zu Lufteinschlüssen innerhalb der Farbe oder des Lacks kommen, die zu ungleichmäßigem Farbauftrag führen können. Bei der industriellen Herstellung oder Verarbeitung von Nahrungsmitteln kommt der Bekämpfung und Verhütung von Schäumen ebenfalls beträchtliche Bedeutung zu. So können beispielsweise bei der industriellen Verarbeitung zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie sie im großen Maßstab bei der Gewinnung von Zuckerrüben erfolgt, besondere Schwierigkeiten durch übermäßige Schaumentwicklung in der Saftgewinnung, -reinigung und in den Verdampfern auftreten. Auch bei der Produktion von Kartoffelfertigprodukten, aber auch bei der Erzeugung von Backhefe unter Verwendung von Melasse, können die stärkehaltigen wässerigen Lösungen zu Schaumproblemen führen.

Zur Bekämpfung bzw. Verhinderung von Schäumen sind im Stand der Technik zahlreiche Verbindungsklassen vorbeschrieben. Insbesondere für die Entschäumung in der Zucker- und Hefeindustrie sind seit langem Fette und Öle wie Rüb-, Erdnuß-, Olivenöl sowie Wollfett in Gebrauch. Darüber hinaus werden in neuerer Zeit auch alkoxylierte Verbindungen als Entschäumer vorgeschlagen. Die DE 35 35 731 Al beschreibt als Antischaummittel für Polymerdispersionen Reaktionsprodukte von endständigen linearen Epoxidverbindungen mit Alkylenglykoletherverbindungen. Der DE 21 64 907 B2 ist zu entnehmen, daß sich Ethylenoxid-/ Propylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole als Entschäumer eignen. Die DE 36 36 086 A1 beschreibt Fettsäureester von Polyglycerinpolyglykolethern als Entschäumer in wässerigen Zusammensetzungen. Die Polyglycerinpolyglykolether werden hergestellt, indem man pro Mol der im Polyglycerin vorhandenen Hydroxylgruppen mit 2 bis 15 Mol Ethylenoxid, 10 bis 60 Mol Propylenoxid und 1 bis 3 Mol Fettsäure umsetzt. Die DE 35 31 212 A1 beschreibt als Entschäumer Glycerin- und Polyglycerinblockpolymere, die pro Mol Glycerin oder Polyglycerin in einer ersten Stufe mit 1 bis 15 Mol Ethylenoxid, in einer zweiten Stufe mit 50 bis 250 Mol Propylenoxid und in einer dritten Stufe mit 1 bis 15 Mol Ethylenoxid umgesetzt werden.

Aufgrund der vielfältigen anwendungstechnischen Anforderungen an Entschäumer, insbesondere in Bezug auf deren Stabilität gegenüber Hydrolyse und der biologischen Abbaubarkeit, besteht nach wie vor das Bedürfnis, weitere Verbindungen als Entschäumer zugänglich zu machen.

Es wurde nun gefunden, das sich bestimmte endgruppenverschlossene Glycerin- bzw. Polyglycerinblockpolymere als Entschäumer eignen und dabei

gegenüber bekannten Verbindungen eine verbesserte entschäumende Wirkung aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I)

$$[R]_{x}$$
- $(EO)_{n}$ - $(PO)_{m}$ - $(AO)_{p}$ - H (I)

in der [R]_x für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formel (II)

bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 und 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden indem in einem ersten Schritt n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wäßrigen Systemen.

Die Anlagerungsprodukte der Formel (I) sind bekannt. Die EP 345 684 A2 beschreibt Reinigungsmittel, die ein Chlorbleichmittel enthalten und zusätzlich ein gegenüber diesen Bleichmitteln stabiles nichtionische Tensid enthalten, unter dessen allgemeine Formel auch Glycerin-EO/PO-Anlagerungsprodukte der Formel (I) fallen. Die Verwendung derartiger Verbindungen als Entschäumer wird jedoch nicht beschrieben. Die EP 340 704 A2

beschreibt eine wässerige saure Reinigerformulierung, die als Verdicker ein Polyetherpolyol enthält, welches beispielsweise durch Umsetzung von Glycerin mit Ethylenoxid und Propylenoxid und anschließender Reaktion mit einem 1,2-Alkylenoxid, hergestellt wird. Eine entschäumende Wirkung dieser Verbindungen wird nicht beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, indem man Glycerin oder Polyglycerine mit Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart saurer oder alkalischer Katalysatoren unter Druck und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen 80 °C und 200 °C, umsetzt. Die Alkoxylierung kann in der Weise vorgenommen werden, daß man das Glycerin oder Polyglycerin in einer Random-Polymerisation gleichzeitig mit den vorgesehenen Mengen Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt. Weiterhin kann man Glycerin- oder Polyglycerin-EO/PO-Blockpolymere herstellen, indem zuerst mit dem einen und dann mit dem anderen Alkylenoxid umgesetzt wird, wobei sowohl die Reihenfolge Ethylenoxid/Propylenoxid als auch Propylenoxid/Ethylenoxid möglich ist. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen der Formel (I) verwendet, bei denen das Glycerin oder Polyglycerin zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid umgesetzt wird.

Die Polyglycerine, die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen eingesetzt werden, fallen beispielsweise bei der technischen Glyceringewinnung als Destillationsrückstände an, können aber auch durch Kondensation von Glycerin in Gegenwart alkalischer Katalysatoren unter Luftausschluß bei erhöhter Temperatur und vermindertem Druck gewonnen werden. In der Regel werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen aus technischen Polyglycerinen hergestellt, bei denen es sich um Gemische der verschiedenen Oligomeren handelt. Bevorzugt ist die Verwendung

von Verbindungen der Formel (I), in denen x eine Zahl zwischen 2 und 5 bedeutet.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, verwendet, bei deren Herstellung pro Mol Polyglycerin n=150 bis 300 Mol Propylenoxid und m=30 bis 60 Mol Ethylenoxid angelagert werden. Weiterhin werden bevorzugt Verbindungen der Formel (I), bei denen x gleich 1 ist, verwendet, bei deren Herstellung pro Mol Glycerin n=10 bis 40 Mol Ethylenoxid und m=40 bis 100 Mol Propylenoxid angelagert werden.

Die alkoxylierten Glycerine oder Polyglycerine werden in einem zweiten Schritt mit linearen alpha-Olefinepoxiden mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen zu Verbindungen der Formel (I) umgesetzt. Dabei wird pro Mol Glycerin oder Polyglycerin zwischen 1 und 10 Mol alpha-Olefin angelagert. Die alkoxylierten Glycerine und Polyglycerine werden dazu in an sich bekannter Weise unter alkalischer Katalyse mit den epoxidierten alpha-Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen versetzt und bei Temperaturen zwischen 80 °C und 200 °C bei Normaldruck zur Reaktion gebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen der Formel (I) verwendet, die durch Reaktion alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins mit alpha-Oleepoxiden mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen erhalten werden. In diesen Verbindungen enthält der Rest R' der Formel (II) 6 bis 16 Kohlenstoffatome. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, die durch Umsetzung eines erfindungsgemäß alkoxylierten Monoglycerins mit p = 3 oder 4 Mol eines linearen alpha-Olefins hergestellt werden. Bevorzugt ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, die

durch Umsetzung eines erfindungsgemäßen alkoxylierten Polyglycerins mit 3 bis 8 Mol eines linearen alpha-Olefins hergestellt werden.

Die epoxidierten alpha-Olefine sind bekannte Verbindungen, die durch Epoxidierung der entsprechenden 1,2-ungesättigten Alkylene gewonnen werden können. Als alpha-Olefinepoxide können sowohl solche mit einer geraden Zahl an Kohlenstoff-atomen eingesetzt werden oder solche, die eine ungerade Anzahl an Kohlenstoff-atomen aufweisen, sowie Mischungen dieser Typen. Bedingt durch den Herstellungsprozess können die linearen alpha-Olefine auch als Mischungen verschiedener Isomere vorliegen, beispielsweise mit unterschiedlichen C-Kettenlängen oder Stellung der Epoxid-Funktion.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Formel (I) sind flüssige niedrigviskose Verbindungen, die eine gute entschäumende Wirkung zeigen, biologisch abbaubar sind und nur eine sehr geringe Neigung zur Hydrolyse aufweisen. Die Verbindungen der Formel (I) können pur oder in Lösung beziehungsweise als Dispersion den wässerigen Systemen zugesetzt werden. Als Lösungs- oder Dispersionsmittel können Alkohole, Ester oder auch Methylenchlorid, vorzugsweise jedoch Wasser, verwendet werden. Die Verbindungen der Formel (I) können erfindungsgemäß in weiten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Sie zeigen bereits bei Zugabe geringer Mengen, vorzugsweise zwischen 0,002 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu entschäumenden wässerigen Systems, gute Wirksamkeit. Die Verbindungen der Formel (I) können auch in Kombination mit anderen bekannten Schauminhibitoren oder Entschäumern verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können bei der Herstellung von Vorzugsweise werden werden. eingesetzt Nahrungsmitteln Verbindungen der Formel (I) bei der Verarbeitung von Zuckerrüben verwendet, beispielsweise bei der Rübenschwemme und beim Waschen und Schnitzeln der Zuckerrüben, bei der Extraktion des Zuckers aus den Rübenschnitzeln und der nachfolgenden Behandlung mit Kalkmilch als auch bei den mehrstufigen Verdampfern, in denen so lange Wasser entzogen wird, bis ein mit Zucker übersättigter Kristallbrei, die Füllmasse, entsteht. Ebenso können die Verbindungen der Formel (I) in der Hefeindustrie bei der technischen Herstellung von Backhefe durch Fermentation sowie bei der Kartoffelverarbeitung eingesetzt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Lack- und Farbenindustrie. Bei der Homogenisierung von wasserbasierten Lacken und Farben kann es zum Einrühren von Luft kommen, die als Bläschen mit der Farbe oder dem Lack aufgetragen werden. Platzen diese Bläschen entstehen Löcher oder Schwachstellen im Film und Vermindern so die Halbarkeit des Farb- oder Lackauftrags. Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Papierherstellung dar, beispielsweise bei der Sulfitzellstoffkochung, bei der Papiererzeugung, Papierrecycling und beim Papierstreichen, und die Verwendung bei der Aufbereitung von Abwässern.

Beispiele

Herstellung eines mit C₁₂-alpha-Olefinepoxiden umgesetzten Glycerin-EO-PO-Blockpolymeren

774,1 kg (202 mol) eines Glycerin-EO-PO-Blockpolymeren (x=1, n=12,5, m=55) wurden in einem Rührkessel mit 5,1 kg 50 Gew.%-iger Kalilauge (45,5 mol) vermischt und anschließend 146,6 kg (796,7 mol) eines alpha-Olefinepoxids mit 12 Kohlenstoffatomen zudosiert. Die Mischung wurde auf 160 °C erhitzt bis der Gehalt an freiem Epoxid auf weniger als 0,1 Gew.-% zurückgegangen war. Anschließend wurde das Produkt abgekühlt und nach Zugabe von 4,9 kg Milchsäure (54,4 mol) zur Neutralisation abfiltriert und getrocknet.

freies Epoxid: < 0,1 % OH-Zahl: 46-50 Säurezahl: < 0,5

Prüfung auf entschäumende Wirkung

Zur Prüfung der entschäumenden Wirkung wurde 1 Liter einer wässerigen 10 Gew.-% igen Rübenkrautlösung in eine 5 Liter fassende, skalierte Glassäule eingefüllt und unter Rühren auf die gewünschte Testtemperatur erwärmt. Nachdem die Temperatur erreicht worden war, wurden 100 ppm des Enschäumers zudosiert und anschließend von unten mittels eines Kompressors 600 l/h Luft über einen Zeitraum von 500 Sekunden in das Testgefäß eingeblasen. Das entstehende Schaumvolumen wurde mit Hilfe der Skalierung in Litern abgelesen. In Tabelle 1 finden sich die Schaumvolumina nach 60, 200 und 500 Sekunden für Temperaturen von 30 und 40 °C.

Entschäumer:

E1: Glycerin-EO-PO-Blockpolymer umgesetzt mit C_{12} -Epoxid, x = 1, n = 12,5, m = 55, p = 4 E2: Glycerin-EO-PO-Blockpolymer umgesetzt mit C_{12} -Epoxid, x = 1, n = 17.5, m = 80, p = 4

V1: Glycerin -EO-PO-Blockpolymer mit Ölsäure verestert, n = 12.5, m = 55

<u>Tabelle 1</u> Schaumvolumina in Litern in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

	El		. E2		VI	
Zeit [sec]	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C	30 °C	40 °C
60	1,6	1,8	1,7	1,8	1,6	2,0
200	1,9	2,3	2,1.	2,4	2,6	3,6
500	2,5	3,3	2,8	3,4	4,1	5,6

Die erfindungsgemäß verwendeten Entschäumer zeigen insbesondere bei höheren Temperaturen und längeren Messzeiten eine deutlich bessere schaumdämpfende Wirkung als das Vergleichsprodukt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Glycerin- oder Polyglycerin-Anlagerungsprodukten der allgemeinen Formel (I)

$$[R]_{x}$$
- $(EO)_{n}$ - $(PO)_{m}$ - $(AO)_{p}$ - H (I)

in der [R]_x für einen Glycerin- oder Polyglycerinrest steht und EO eine Ethylenoxideinheit, PO eine Propylenoxideinheit und AO einen Rest der Formel (II)

bedeutet, wobei R' ein linearer Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl zwischen 1 und 6, n eine Zahl zwischen 5 und 60, m eine Zahl zwischen 30 und 300 und p eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeutet, wobei die Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden indem in einem ersten Schritt n Mol EO und m Mol PO pro Mol Glycerin oder Polyglycerin angelagert werden und in einem zweiten Schritt p Mol eines linearen alpha-Olefinepoxids mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Mol alkoxylierten Glycerins oder Polyglycerins angelagert werden, als Entschäumer in wäßrigen Systemen.

 Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glycerin oder Polyglycerin zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid umsetzt.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Glycerin oder Polyglycerin gleichzeitig mit Ethylenoxid und Propylenoxid umsetzt.
- 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 5 ist, eingesetzt werden.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, n eine Zahl von 10 bis 40 und p eine Zahl von 40 bis 100 ist
- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I), in denen x eine Zahl von 2 bis 6 ist, n eine Zahl von 30 bis 60 und p eine Zahl von 150 bis 300 ist.
- 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R' der Formel (II) 6 bis 16 Kohlenstoffatome enthält.
- 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x gleich 1 ist, p eine Zahl von 3 oder 4 ist.
- 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verbindungen der Formel (I) in denen x eine Zahl zwischen 2 und 6 ist, p eine Zahl von 3 bis 8 ist.

- 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Verarbeitung von Zuckerrüben eingesetzt wird.
- 11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei Fermentationsprozessen eingesetzt wird.
- 12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Herstellung von Farben und Lacken eingesetzt wird.
- 13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Herstellung und Aufarbeitung von Papier eingesetzt wird.
- 14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wäßrige System bei der Aufbereitung von Abwasser eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Jal Application No
PCT/EP 97/03683

		101/21 21/00000
A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER BO1D19/04	
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
	SEARCHED	
	SEARCHED commentation searched (classification system followed by classification symbols)	
IPC 6	B01D	
Dogumenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that such documents are	included in the fields searched
		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Electronio d	ala base consulted during the international search (name of data base and, where pra-	ctical, search terms used)
·		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	US 3 637 869 A (R.K.SEIZINGER) 25 January 1972	1,3,13, 14
	see the whole document	
Y	EP 0 345 684 A (BASF CORP.) 13 December 1989	1,3,13, 14
	cited in the application see claims 1-5	
A	EP 0 340 704 A (BASF AG) 8 November 1989 cited in the application see claims 1-3	1
A	DE 36 36 086 A (HENKEL KGAA) 28 April 1988 cited in the application see claims 1-17	1
	255 C.(4)1112 1-11	
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	mily members are listed in annex.
* Special cat	agories of cited documents : "T" later document	t published after the international filing date a and not in conflict with the application but
"A" documen	nt defining the general state of the art which is not cited to under red to be of particular relevance invention	rstand the principle or theory underlying the
"E" earlier de	ocument but published on or after the international "X" document of p	articular relevance; the claimed invention naidered novel or cannot be considered to
filing da	t which may throw doubts on priority claim(s) or involve an im	rentive step when the document is taken alone
oitation	or other special reason (as specified) cannot be co	articular relevance; the claimed invention naidered to involve an inventive step when the
"O" docume	ments, such	combined with one or more other such docu- combination being obvious to a person skilled
"P" documen	or true listed prior to the international filing data but	nber of the same patent family
		g of the international search report
	November 1997	1 8. 11. 97
Name and m	ailing address of the ISA Authorized off	icer
,, est (4) 11 t	Europeen Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	
		ram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. nal Application No PCT/EP 97/03683

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3637869 A	25-01-72	AT 305959 A CA 944364 A CH 550836 A SE 374735 B	15-02-73 26-03-74 28-06-74 17-03-75
EP 345684 A	13-12-89	US 4913833 A CA 1317525 A JP 2038499 A	03-04-90 11-05-93 07-02-90
EP 340704 A	08-11-89	DE 3815291 A DE 58906336 D US 4965009 A	23-11-89 20-01-94 23-10-90
DE 3636086 A	28-04-88	DE 3788553 D DK 554187 A EP 0264826 A ES 2060589 T JP 2525430 B JP 63132935 A US 4895681 A	03-02-94 24-04-88 27-04-88 01-12-94 21-08-96 04-06-88 23-01-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

intern. .ales Aktenzeichen PCT/EP 97/03683

			·
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B01D19/04		
	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	eliketion und der IPK	
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	SHARRAN MIN WELLT IN	
B. RECHE	RCHERTE GEBIETE rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo	te)	
IPK 6	B01D		
Recherohies	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende. Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete f	lation `
			=
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	iuchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Katagorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, zoweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Telle	Betr, Anspruch Nr.
Y	US 3 637 869 A (R.K.SEIZINGER) 25	5.Januar	1,3,13, 14
	siehe das ganze Dokument		
Y .	EP 0 345 684 A (BASF CORP.) 13.De	ezember	1,3,13, 14
	in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5		•
A .	EP 0 340 704 A (BASF AG) 8.Novemb in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3	per 1989	1
A	DE 36 36 086 A (HENKEL KGAA) 28.A in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-17	April 1988	1
* .	•		
			<u></u>
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentiamilie	
*Besonder "A" Veröffe aber n "E" Alteres Anmei "L" Veröffet soheir ander soil oc ausge "O" Veröffet eine E	ehmen Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Intichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, John an der Bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) Jenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Jenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann "3" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung shung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung teit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist nestantiamilie ist
dem b	peanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
•	.November 1997	1 8. 11. 9.	7
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bedienstetor	
	NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertram, H	·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. raise Aktenzeichen
PCT/EP 97/03683

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3637869 A	25-01-72	AT 305959 A CA 944364 A CH 550836 A SE 374735 B	15-02-73 26-03-74 28-06-74 17-03-75
EP 345684 A	13-12-89	US 4913833 A CA 1317525 A JP 2038499 A	03-04-90 11-05-93 07-02-90
EP 340704 A	08-11-89	DE 3815291 A DE 58906336 D US 4965009 A	23-11-89 20-01-94 23-10-90
DE 3636086 A	28-04-88	DE 3788553 D DK 554187 A EP 0264826 A ES 2060589 T JP 2525430 B JP 63132935 A US 4895681 A	03-02-94 24-04-88 27-04-88 01-12-94 21-08-96 04-06-88 23-01-90